

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 342 057

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑯

N° 77 05787

⑯ Produits provoquant un effet physiologique de froid sur la peau et les muqueuses.

⑯ Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/00; C 07 C 69/02//A 23 L 1/22.

⑯ Date de dépôt 28 février 1977, à 15 h 36 mn.

⑯ ⑯ ⑯ Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 28 février 1976, n. P 26 08 226.8 au nom de la demanderesse.*

⑯ Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 38 du 23-9-1977.

⑯ Déposant : Société dite : HAARMANN & REIMER G.M.B.H., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

⑯ Invention de :

⑯ Titulaire : *Idem* ⑯

⑯ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à des produits qui provoquent un effet physiologique de froid sur la peau et les muqueuses.

Le menthol, constituant principal des essences de menthe poivrée, se distingue par un remarquable effet de froid sur la peau et les muqueuses.

5 Cet effet de froid n'est pas dû à la chaleur latente de vaporisation mais à une action directe du composé sur les extrémités nerveuses réceptives au froid. Toutefois, les propriétés olfactives et gustatives du menthol limitent son utilisation et même, dans certains cas, la rendent impossible. Pour divers domaines d'application, l'odeur de menthe poivrée est trop spécifique, trop
10 forte, elle attire les larmes et irrite les muqueuses. Pour d'autres domaines d'application, le goût est trop fort et amer. La forte volatilité du menthol constitue également un inconvénient dans certains cas.

On a alors cherché à trouver des substances possédant l'effet positif de froid mais n'ayant pas les inconvénients décrits ci-dessus du
15 menthol. Ainsi, par exemple, dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.202.535, on propose le p-menthane-3-carboxamide et des esters de l'acide p-menthane-3-carboxylique ; dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.205.255, on propose des p-menthane-3-carboxamides
20 substitués à l'azote ; dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.317.538, on propose des amides substitués ; dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.334.985, on propose des sulfoxydes et sulfones cycliques et acycliques et dans le premier fascicule
25 publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.345.156, on propose des oxydes de phosphines substitués.

Les composés qui provoquent l'effet de froid recherché et se rapprochent de très près de l'absence totale d'odeur et de goût ont malheureusement un inconvénient : ce ne sont pas des substances d'origine naturelle
30 et ils ne sont pas dégradés en substances naturelles par l'organisme. Par conséquent, on peut se poser des questions relativement à leur innocuité et on risque de se heurter à des dispositions légales. En outre, dans certains cas, ce sont des produits très coûteux car ils ne peuvent être préparés que par des procédés comportant de nombreux stades opératoires.

35 Les dérivés du menthol proposés antérieurement, soit d'origine naturelle, soit dégradables en substances naturelles par l'organisme, ne répondent qu'imparfaitement aux exigences posées. Ainsi, par exemple, l'éthyl-carbonate de 3-menthyle proposé dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.022.364 a une odeur qui

rappelle l'orange ; l'ester menthylique de la N-acétylglycine proposé dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.433.165 et les esters de menthol d'acides carboxyliques hétérocycliques proposés dans le premier fascicule publié de la demande de brevet 5 de la République Fédérale d'Allemagne n° 2.339.661 sont amers ; les cétoesters menthyliques proposés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.830.930 ont pour certains d'entre eux une amertume persistance et n'exercent pas l'effet de froid recherché.

La demanderesse a maintenant trouvé que, contre toute attente, 10 des esters du menthol et d'acides hydroxycarboxyliques d'origine naturelle en C_2-C_6 , éventuellement estérifiés sur le groupe hydroxy de l'acide, étaient inodores et sans saveur et exerçaient un remarquable effet de froid, particulièrement persistant.

L'invention concerne donc des produits provoquant l'effet 15 physiologique de froid sur la peau et les muqueuses, ces produits se caractérisant en ce qu'ils contiennent des esters du menthol et d'acides hydroxycarboxyliques d'origine naturelle en C_2-C_6 , éventuellement estérifiés sur leur groupe hydroxy par des acides carboxyliques en C_1-C_4 .

Parmi les acides hydroxycarboxyliques d'origine naturelle en 20 C_2-C_6 , on citera par exemple les acides glycoliques, β -hydroxybutyrique, α -hydroxyisovalérique, α -hydroxy- α -méthylvalérique, α -hydroxy- γ -méthylvalérique, α -hydroxycaproïque et β -hydroxycaproïque et tout spécialement l'acide lactique.

Parmi les acides carboxyliques en C_1-C_4 qui peuvent estérifier 25 le groupe hydroxy de l'acide hydroxycarboxylique, on citera surtout l'acide formique, l'acide acétique et l'acide propionique.

Une partie seulement des esters utilisés conformément à l'invention sont nouveaux. Toutefois, parmi les esters décrits antérieurement, il n'a jamais été signalé d'effet physiologique de froid sur la peau et les muqueuses. Les esters peuvent être préparés par des procédés connus, par 30 exemple par estérification, catalysée à l'aide d'un acide, du menthol par les acides hydroxycarboxyliques ou par réduction d'esters menthyliques d'acides cétocarboxyliques. Les cétocarboxylates de menthyle peuvent eux-mêmes être obtenus par exemple par transestérification de cétocarboxylates d'alkyle à l'aide du menthol. L'estérification du groupe hydroxy de l'acide hydroxycarboxylique par un acide carboxylique en C_1-C_4 est de préférence réalisée 35 en dernier.

Les esters utilisés conformément à l'invention ont des atomes de carbone asymétriques ; il peut donc y avoir isomérie optique. Selon la nature du produit de départ et le mode de préparation, on peut les obtenir

à l'état de mélanges des isomères piques ou à l'état d'isomères purs. L'effet de froid des isomères peut être différent et on peut donc être amené à préférer l'un ou l'autre des isomères.

Les produits selon l'invention provoquant l'effet de froid peuvent être utilisés dans tous les cas où on recherche cet effet. Ainsi, par exemple, on peut introduire ces produits dans des produits de consommation comme la gomme à mâcher, le tabac à chiquer, les cigarettes, les boissons, les glaces, les confiseries, etc., les produits pharmaceutiques, les produits de soins corporels ou les produits cosmétiques, par exemple les dentifrices, les lotions pour la bouche, les préparations pour gargarismes, les parfums, les poudres, les lotions, les pommades, les huiles, les crèmes, les lotions de rasage, les shampoings, etc.

Les produits finals contiennent les esters selon l'invention en quantités suffisantes pour stimuler les extrémités réceptrices au froid et provoquer la sensation de froid recherchée. En général, on utilise de 0,1 à 5% en poids des esters selon l'invention par rapport au produit total. En plus de l'effet de froid, les esters selon l'invention, en particulier le lactate de menthyle, ont un effet exaltateur sur le goût, c'est-à-dire qu'ils renforcent le goût d'autres substances sapides. Ainsi, par exemple, l'addition des esters selon l'invention, même en quantités inférieures à la valeur de seuil pour l'effet physiologique de froid, permet de diminuer la quantité d'essence de menthe poivrée, d'essence de menthe crêpue ou d'autres substances aromatiques incorporées par exemple à de la gomme à mâcher ou à des dentifrices à la menthe sans amoindrissement de l'arôme.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire.

EXEMPLE 1

Pâte dentifrice.

30	On mélange les composants ci-après de la manière habituelle :	
	Glycérine DAB 6	20%
	p-Hydroxybenzoate de méthyle	0,15%
	Carboxyméthylcellulose	1,2%
	Saccharine	0,2%
35	Phosphate dicalcique (hydraté)	48%
	Laurylsulfate de sodium	2,2%
	Arôme	1,0%
	Eau	complément à 100%

Avant la fin du mélange, on ajoute 1% de lactate de l-menthyle.
La pâte dentifrice se distingue par son effet de froid.

EXEMPLE 2

Gomme à mâcher.

5 Dans une base du commerce pour gomme à mâcher, on incorpore 0,3% de O-acétyl-lactate de l-menthyle. La masse de gomme à mâcher donne une sensation de fraîcheur dans la bouche.

EXEMPLE 3

Bonbon fondant.

10 On incorpore 1% de lactate de l-menthyle dans une base du commerce pour bonbons fondants. La masse a un goût rafraîchissant agréable.

EXEMPLE 4

Lotion pour la bouche.

15 On prépare une lotion concentrée pour bain de bouche à partir des constituants ci-après :

	Ethanol	60%
	Bromochlorophène	0,05%
	Monolaurate de sorbitanne polyoxyéthyléné	1%
	Allantoïne	0,2%
20	Saccharine	0,2%
	Arôme	4,0%
	Eau	complément à 100%

On ajoute au mélange 5% de lactate de l-menthyle. Pour la préparation du bain de bouche, on dilue le concentré par dix fois son volume d'eau. Le bain de bouche provoque un effet de fraîcheur.

On obtient une lotion pour bain de bouche ayant le même effet lorsqu'on remplace les 5% de lactate de l-menthyle par la quantité égale de glycolate, de β -hydroxybutyrate, d' α -hydroxyisovalérate, d' α -hydroxy- α -méthylvalérate, d' α -hydroxy- γ -méthylvalérate, d' α -hydroxycaproate ou de β -hydroxy-caproate de l-menthyle.

EXEMPLE 5

Lotion pour le nettoyage du visage.

On prépare une lotion pour nettoyage du visage à partir des constituants ci-après :

5	Ethanol	26,3%
	Lactate de l-menthyle	1%
	Parfum	0,1%
	Agent émulsionnant	4%
	1,2-Propylèneglycol	1%
	Allantoïne	0,05%
	Acide lactique	0,05%
	Eau	67,5%

La lotion provoque un effet de froid sur la peau du visage.

10 EXEMPLE 6

Lotion d'après-rasage.

On prépare une lotion d'après-rasage à partir des constituants ci-après :

15	Ethanol	55,5%
	Lactate de l-menthyle	1,5%
	Parfum	0,5%
	Agent émulsionnant	0,3%
	Eau	39,8%
	Allantoïne	0,2%
20	1,2-Propylèneglycol	2%
	Acide lactique	0,2%

A l'application sur le visage, la lotion provoque un effet de fraîcheur.

On obtient un produit qui a le même effet lorsqu'on remplace 25 le lactate de l-menthyle par une quantité égale d'0-formyl-lactate de l-menthyle.

EXEMPLE 7

Shampooing transparent.

On prépare un shampooing transparent à partir des constituants ci-après :

30	Amido-alkyl-bétaïne d'acides gras	60%
	Eau	35,3%
	Préservateur	0,2%
	Lactate de d,l-menthyle	2%
	Parfum	0,5%
35	Diéthanolamide de coco	2%

Le shampooing provoque sur le cuir chevelu un fort effet de fraîcheur.

EXEMPLE 8Lotion pour friction après le bain.

Une lotion pour friction après le bain est préparée à partir des constituants ci-après :

5	Ethanol	50%
	Lactate de l-menthylique	1,5%
	Parfum	2%
	Surgraissant à base de lanoline	2%
	Agent émulsionnant	1,5%
10	Eau	43%

Cette lotion provoque un effet de fraîcheur agréable.

REVENDEICATIONS

1. Produits provoquant un effet physiologique de froid sur la peau et les muqueuses et caractérisés en ce qu'ils contiennent des esters du menthol et d'acides hydroxycarboxyliques naturels en C_2-C_6 , eux-mêmes éventuellement estérifiés sur le groupe hydroxy par des acides carboxyliques en C_1-C_4 .
2. Produits selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent comme ester actif le lactate de menthyle.
3. Utilisation d'esters du menthol et d'acides hydroxycarboxyliques d'origine naturelle en C_2-C_6 , eux-mêmes éventuellement estérifiés sur le groupe hydroxy par des acides carboxyliques en C_1-C_4 , comme produits provoquant un effet physiologique de froid sur la peau et les muqueuses.
4. Utilisation selon la revendication 3 du lactate de menthyle.
5. Compositions contenant des constituants qui provoquent un effet de froid, caractérisées en ce qu'elles contiennent des produits selon la revendication 1 ou 2.
6. Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent des produits selon la revendication 1 ou 2 en quantités de 0,1 à 5% du poids de la composition totale.